

AK

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-300964
 (43)Date of publication of application : 23.10.1992

(51)Int.Cl.

C08L 83/06
 C08K 3/00
 C08K 5/3477
 C08K 5/54
 C08K 5/57

(21)Application number : 03-350500
 (22)Date of filing : 11.12.1991

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>
 (72)Inventor : LUCAS GARY MORGAN

(30)Priority

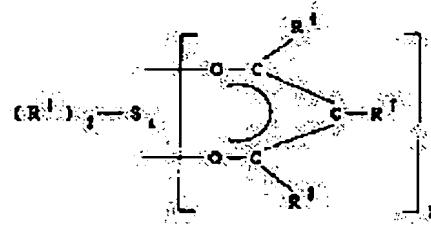
Priority number : 90 628312 Priority date : 17.12.1990 Priority country : US

(54) ROOM TEMPERATURE VULCANIZABLE SILICONE COMPOSITION HAVING IMPROVED LOW MODULUS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a room temperature vulcanizable silicone composition having an improved low modulus that has improved adhesion without using a primer and storage stability and contains a decreased amount of a scavenger.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) 100 pts. polyalkoxy-terminated polydiorganosiloxane in which the viscosity (25° C) is 100 to 1000,000 P the terminal of the chain of each polymer has at least two silicon atoms and alkoxy groups as terminal substituents, and the organo group is a 1-26C monovalent hydrocarbon, (B) 1 to 40 pts. monoalkoxy-terminated polydiorganosiloxane polymer wherein only one alkoxy group is present on each terminal silicon atom in the polymer chain, the viscosity at 25° C is 5 to 95 P and the organo group is a 2-15C monovalent hydrocarbon, (C) a diorganotin bis-p-diketonate condensation catalyst represented by formula I (R5 represents 1-15C monovalent hydrocarbon or the like and R6 to R8 each represent H or the like), (D) 0.1 to 1 pt. scavenger compound for hydroxyl functional groups, etc.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-300964

(43)公開日 平成4年(1992)10月23日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/06	L R Z	8319-4 J		
C 08 K 3/00	L R X	7167-4 J		
5/3477	L R W	7167-4 J		
5/54	L R U	7167-4 J		
5/57	L R S	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平3-350500	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
(22)出願日	平成3年(1991)12月11日	(72)発明者	ゲイリー・モルガン・ルーカス アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコティア、セント・アンソニー・レーン、21番
(31)優先権主張番号	628.312	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(32)優先日	1990年12月17日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 改善された低モジュラス性をもつ室温硬化性シリコーン組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】ポリアルコキシ末端ジオルガノポリシロキサン100部、低粘度モノアルコキシ末端ポリジオルガノシリコサンである低モジュラス改善添加剤1~40部、ジオルガノ錫ビス-β-ジケトネート結合触媒有効量及びヒドロキシ基用の珪素-珪素スカベンジャー化合物0.1~1.0部を含有してなる一液型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。該組成物はさらに充填剤、ポリアルコキシラン架橋剤、接着促進用ポリアルコキシラン及びシアノ官能性ポリアルコキシラン加工助剤を含有してよい。

【効果】プライマー不使用で改善された接着性をもち、貯蔵安定性で、低減された量のスカベンジャーを含み、低モジュラス性能を改善する。

【特許請求の範囲】

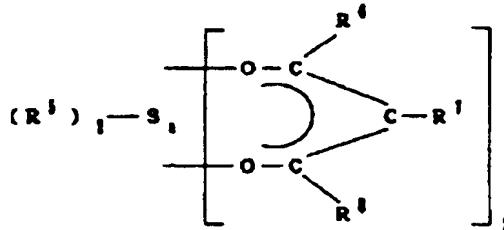
【請求項1】 つぎの成分：

(A) 25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズの粘度をもち、各重合体鎖末端の珪素原子が少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつオルガノ基がC₁₋₁₅の一価の炭化水素基であるポリアルコキシ末端ポリジオルガノシリコサン100部；

(B) 重合体鎖中の各末端珪素原子上に1個のみのアルコキシ基を有し、25℃で約5ないし約95センチポイズの粘度をもちかつオルガノ基がC₁₋₁₅の一価の炭化水素基であるモノアルコキシ末端ポリジオルガノシリコサン重合体約1ないし約40部；

(C) 一般式：

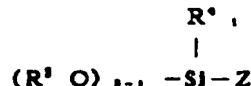
【化1】



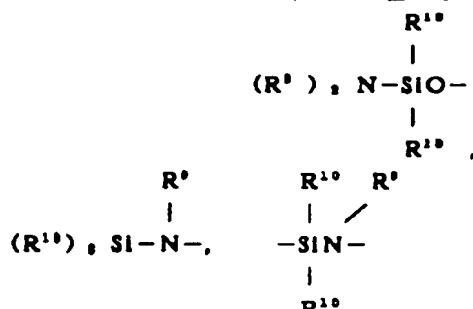
(式中、R³はC₁₋₁₅の一価の炭化水素基又は置換された一価の炭化水素基であり、そしてR¹、R²及びR³は水素、R³、OR³、-SI(R³)₂、-OSi(R³)₂、アリール、アシル及びニトリル基からなる群から選んだ同一でも異なるてもよい一価の基である)をもつジオルガノ矽ビス-β-ジケトネート総合触媒の有効量：

(D) ヒドロキシル官能基用のスカベンジャー化合物約0.1ないし約1.0部；

(E) 式：



(式中、R⁴及びR¹はC₁₋₁₅の一価の炭化水素基である)

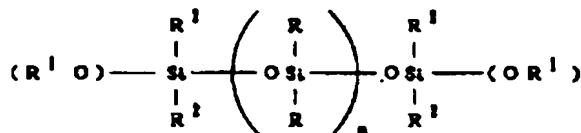


*り、tは0ないし3であり、そしてZはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナート、シアノ、イソシアヌレート、アクリルオキシ及びアシルオキシ基からなる群から選んだ官能基によって置換された飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である)をもつポリアルコキシシラン接着促進剤0ないし約2部；及び

(F) ポリアルコキシシラン架橋剤0ないし約10部；を含有してなる改善された低モジュラス性をもち、低減された量のスカベンジャーを含む貯蔵安定性の一液型室温硬化性シリコーン組成物。

【請求項2】 モノアルコキシ末端ポリジオルガノシリコサンが式：

【化2】



(式中、mは約1ないし約40の範囲である)をもつ請

20 求項1記載の組成物。

【請求項3】 モノアルコキシ末端ポリジオルガノシリコサンの粘度が25℃で約10ないし約80センチポイズの範囲である請求項1記載の組成物。

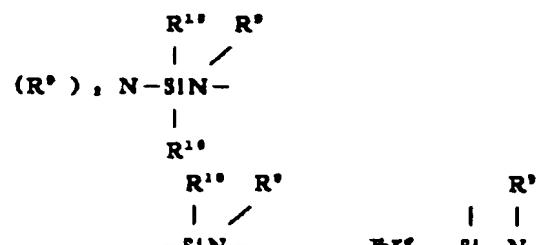
【請求項4】 スカベンジャーが(a)式：



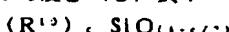
(Y) (R¹⁰)₂Si-N-Si(R¹⁰)₂、Y

(式中、YはR¹⁰及び(R¹⁰)₂N-から選ばれ、R¹⁰は水素、一価炭化水素基及びフルオルアルキル基からなる群から選んだ一員であり、そしてR¹⁰は水素、一価炭化水素基及びフルオルアルキル基からなる群から選んだ一員である)をもつ珪素-窒素化合物；及び

(b) (1) 式：



(式中、R¹及びR¹⁰は前記の意義を有する)をもつ単位からなる群から選んだ化学結合構造単位3-100モル%及び(2)式：

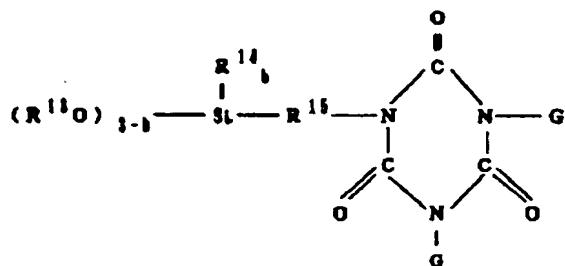


50 (式中、R¹⁰は前記の意義を有し、そしてcは0ないし

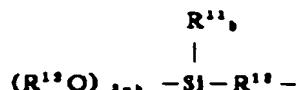
3の整数である)によって表わされる化学結合構造単位0-97モル%を含んでなる珪素-窒素重合体、たゞし該珪素-窒素重合体の珪素原子はSiOSi結合及びSiNR¹⁰Si結合から選んだ一員によって相互に連結されており、酸素に連結されてシロキシ単位を形成している珪素原子の原子価及び窒素に連結されてシラジル単位を形成している珪素原子の原子価以外の珪素原子の原子価はR¹⁰基及び(R¹⁰)₂N基から選んだ一員に連結されており、かつ該珪素-窒素重合体のR¹⁰基及び(R¹⁰)₂N基の合計対珪素原子の比は1.5ないし3の値をもつものとする);からなる群から選んだ珪素-窒素化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 ポリアルコキシラン接着促進剤が一般式:

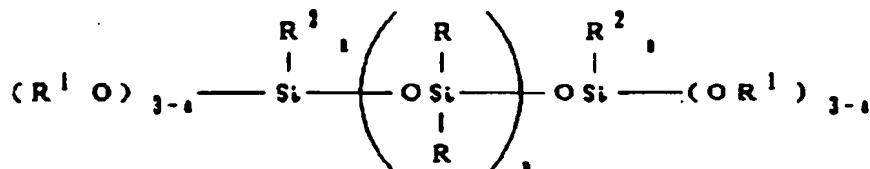
【化3】



(式中、GはR¹¹基、式:



の基、スチリル基、ビニル基、アリル基、クロルアリル基及びシクロヘキセニル基から選んだ基であり、R¹¹はC₁₋₁₀の一価の炭化水素基又はシアノアルキル基であり、R¹¹はC₁₋₁₀の一価の炭化水素基又はシアノアルキル基であり、R¹⁵はアルキレンアリーレン基、アルキレン基、及びシクロアルキレン基及びハログン化アルキレンアリーレン基、アルキレン基及びシクロアルキレン基から選んだC₁₋₁₀の二価の炭化水素基でありそしてbは0ないし3の範囲である)をもつイソシアナト官能性ポ*



(式中、各R、R¹及びR²はメチル基であり、nは約50ないし約2,500の範囲の整数であり、そしてaは0又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン100部;

(B) 25℃で約40ないし約60センチボイズの粘度をもちかつ式:

【化6】

*リアルコキシランである請求項1記載の組成物。

【請求項6】 さらに(H)一般式:

【化4】



(式中、各R¹及びR⁴は独立的に1ないし約18個の炭素原子をもつ一価炭化水素基又は置換された一価炭化水素基であり、R⁵はC₁₋₁₀の二価の炭化水素基であり、そしてtは約0ないし約3の範囲の数である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシラン0ないし2部を含有してなる請求項1記載の組成物。

【請求項7】 さらに(G)充填剤を含有してなる請求項1記載の組成物。

【請求項8】 ポリアルコキシラン架橋剤を約0.3ないし約2.0部の範囲の量で存在させる請求項1記載の組成物。

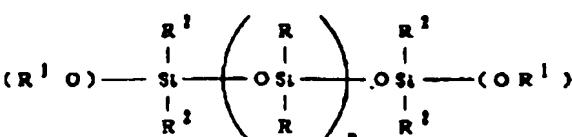
【請求項9】 さらに(I)25℃で10ないし5000センチボイズの粘度をもち、オルガノ基が一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサン約1ないし約50重量部を含有してなる請求項1記載の組成物。

【請求項10】 さらに(J) (I)モノアルキルシロキシ単位、シロキシ単位又はそれらの混合物25ないし60モル%、(II)トリアルキルシロキシ単位1ないし6モル%及び(III)ジアルキルシロキシ単位34ないし74モル%を含有しあつ珪素に結合されたヒドロキシル基約0.1ないし約2重量%を含有する液状シロキサン可塑剤1ないし20重量部を含有してなる請求項1記載の組成物。

【請求項11】 重量で、つぎの成分:

(A) 25℃で約100ないし約1,000,000センチボイズの粘度をもち、一般式:

【化5】



(式中、R、R¹及びR²はそれぞれメチル基であり、そしてmは約10ないし約20の範囲である)をもつモ

5

ノアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン約1.5ないし約2.5部；

(C) ジ(n-ブチル) 錫ビス(アセチルアセトネート) 約0.2ないし約0.4部；

(D) ヘキサメチルジシラザン約0.5ないし約0.7部；

(E) 1,3,5-トリリストリメトキシシリルプロピルイソシアナート約0.3ないし約0.7部；

(F) メチルトリメトキシシラン約0.5ないし約1.0部；

(G) ヒュームドシリカ充填剤約5ないし約2.0部；

(H) β -シアノエチルトリメトキシシラン約0.3ないし約0.7部；及び

(I) (i) モノアルキルシロキシ単位、シロキシ単位又はそれらの混合物2.5ないし6.0モル%；(ii) トリアルキルシロキシ単位1ないし6モル%及び(iii) ジアルキルシロキシ単位3.4ないし7.4モル%を含んでなりかつ珪素に結合されたヒドロキシル基を約0.1ないし約2重量%含有する液状シロキサン可塑剤約1ないし約2.0部；を含有してなるプライマー不使用で改善された接着性をもつ貯蔵安定性で一液型の室温硬化性シリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低減された量のスカベンジャーを含む一液型の室温硬化性シリコーン組成物に関する。特に本発明は低減された量のスカベンジャーを含む一液型の室温硬化性シリコーン組成物の低モジュラス性を改善する添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】低モジュラス性改善用添加剤を含有する一液型、アルコキシ-硬化性、室温硬化性(RTV)シリコーンゴム組成物は該技術において既知である。たとえば、低モジュラス性改善剤として二官能性アセトアミドカップリング剤を使用するかゝる組成物は米国特許第4,323,489号明細書(Beers)に記載されている。

【0003】本発明は、低減された量のスカベンジャーを含む一液型RTVシリコーンゴム組成物の低モジュラス性は後に詳述する低分子量モノアルコキシ末端ジオルガノポリシロキサンを該組成物中に存在させることによって改善され得るとの知見に基づくものである。

【0004】一液型RTVシリコーンゴム組成物中にモノアルコキシ末端ジオルガノポリシロキサンを使用することは当該技術において既知である(たとえば米国特許第4,593,085号、同第4,670,532号及び同第4,755,578号明細書(いずれもLucasら)参照)。

【0005】上記Lucasらの特許明細書によれば、モノアルコキシ末端ジオルガノポリシロキサンは低モジュラ

ス性改善剤としてではなく、望ましくない汚染物として存在する。しかも、LucasらのRTV組成物中に使用されているモノアルコキシ末端ジオルガノポリシロキサンは25°Cで100ないし1,000,000センチボイズの粘度をもつものである。

【0006】本発明は、25°Cで約5ないし約9.5センチボイズの粘度をもつモノアルコキシ末端ジオルガノポリシロキサンが、モノアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサンを用いて製造された一液型RTVシリコーン組成物の低モジュラス性を改善するとの知見に基づくものである。

【0007】

【発明の概要】本発明は、つぎの成分：

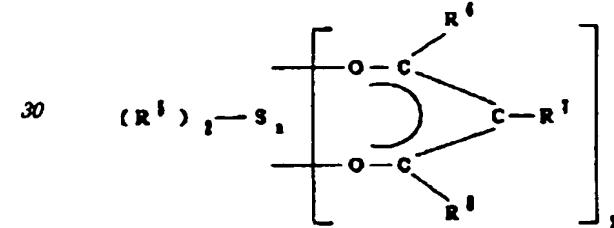
(A) 25°Cで約100ないし約1,000,000センチボイズの粘度をもち、各重合体鎖末端の珪素原子が少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつオルガノ基がC₁₋₁₀の一価の炭化水素基であるポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン100部；

(B) 重合体鎖中の各末端珪素原子上に1個のみのアルコキシ基を有し、25°Cで約5ないし約9.5センチボイズの粘度をもちかつオルガノ基がC₁₋₁₀の一価の炭化水素基であるモノアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン重合体約1ないし約40部；

(C) 一般式：

【0008】

【化7】



30 (式中、R''はC₁₋₁₀の一価の炭化水素基又は置換された一価の炭化水素基であり、そしてR'、R'1及びR'2は水素、R''、OR''、-Si(R'')₂、-OSi(R'')₂、アリール、アシル及びニトリル基からなる群から選んだ同一でも異なってもよい一価の基である)をもつジオルガノ錫ビス-β-ジケトネット縮合触媒の有効量；

40 (D) ヒドロキシル官能基用のスカベンジャー化合物約0.1ないし約1.0部；

(E) 式：



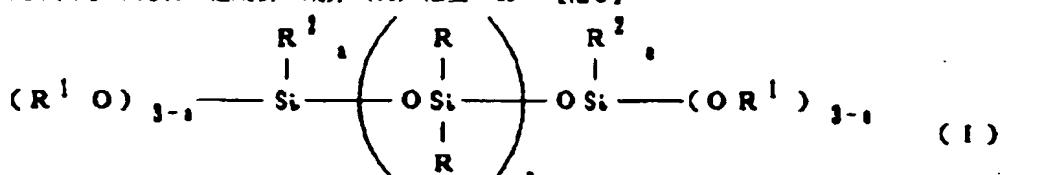
(式中、R''及びR'1はC₁₋₁₀の一価の炭化水素基であり、tは0ないし3であり、そしてZはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナト、シアノ、イソシアヌレ

ト、アクリルオキシ及びアシルオキシ基からなる群から選んだ官能基によって置換された飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である)をもつポリアルコキシシラン接着促進剤0ないし約2部; 及び

(F) ポリアルコキシシラン架橋剤0ないし約10部; を含有してなる改善された低モジュラス性をもち、低減された量のスカベンジャーを含む貯蔵安定性の一液型室温硬化性シリコーン組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の詳細な開示】本発明の組成物の成分(A)は重*



(式中、各R及びR²は独立的に置換又は非置換のC₁₋₁₃の一価炭化水素基であり、R¹はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルケトン基、アルキルシアノ基から選んだC₁₋₁₃の脂肪族有機基又はC₇₋₁₃のアラルキル基であり、nは約50ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0又は1の整数である)を有する。

【0012】式(I)において、Rは好ましくはC₁₋₁₃一価炭化水素基、ハロゲン化一価炭化水素基及びシアノアルキル基から選んだ基であり; R¹は好ましくはC₁₋₁₃アルキル基又はC₇₋₁₃アラルキル基であり; そしてR²は好ましくはメチル、フェニル又はビニル基である。R、R¹及びR²はそれぞれメチル基であることがもっとも好ましい。

【0013】成分(A)の重合体中の末端硅素原子は上記の定義に従って少なくとも2個のアルコキシ基をもたなければならずかつ3個のアルコキシ基を有することができる。

【0014】式(I)のポリアルコキシ末端オルガノポリシロキサンは種々の方法で製造し得る。Cooperらの米国特許第3,542,901号明細書に記載される一方はポリアルコキシシランとシラノール末端ポリジオルガノシロキサンとをアミン触媒の存在下で反応させることからなる。

【0015】(式(I)の重合体は好ましくはこゝに参考文献として引用するChungの米国特許第4,515,932号明細書に記載される方法に従って製造される。Chungの方法によれば、該重合体は25℃で100ないし1,000,000センチボイズの範囲の粘度をもち、オルガノ基が一価炭化水素基であるシラノール末端ジオルガノポリシロキサン重合体と式:

*合体鎖の各末端に少なくとも2個のアルコキシ基を末端基として有し、25℃で約100ないし約1,000,000センチボイズの粘度、好ましくは25℃で約5,000ないし約200,000センチボイズの範囲の粘度をもちかつオルガノ基がC₁₋₁₃の一価の炭化水素基であるジオルガノポリシロキサン重合体である。

【0010】成分(A)を構成する重合体は好ましくは一般式:

【0011】

【化8】

(R²)_n

|

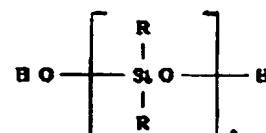
(R¹O)_{3-b}-Si

20 (式中、R¹、R²及びaは前記定義したとおりである)のポリアルコキシシラン架橋剤とを末端カップリング触媒の存在下で反応させることによって製造される。

【0016】Chungの方法に従う式(I)の重合体の製造に使用されるシラノール末端重合体は好ましくは式:

【0017】

【化9】

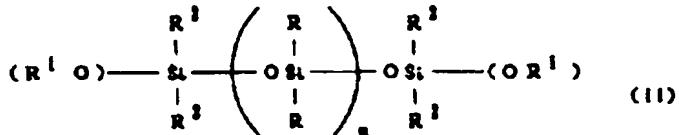


30

(式中、R及びnは前記定義したとおりである)を有する。

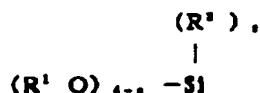
【0018】Chungの方法に従って式(I)の重合体を製造するための末端カップリング反応はアルコキシシランと一種又はそれ以上のシラノール末端ジオルガノポリシロキサンとを、ブレンステッド酸、ルイス酸、ステアリン酸で処理された炭酸カルシウム及びアミン及びこれらの混合物からなる群から選んだ末端カップリング触媒の存在下で、混合することによって行なわれる。アミンは第1級、第2級又は第3級アミンのいずれでもよい。より塩基性の高いアミンが触媒としてより良好である。もっとも好ましい触媒は前述した酸の一つであり、もっとも好ましくはかかる酸とアミンとの組合せである。末端カップリング反応の完了後、シラザン(たとえばヘキサメチルジシラザン)を添加してアミン塩触媒を不活性化して貯蔵安定性の重合体を得る。かかる触媒及び末端カップリング反応についてのより詳細な情報はさきに引用したChungの米国特許第4,515,932号明細書に記載されている。

【0019】成分(B)は重合体鎖中の各末端硅素原子上にたゞ1個のアルコキシ基を有しあつ25℃で約5ないし約9.5センチポイズ、好ましくは約10ないし約8.0センチポイズ、もっとも好ましくは約4.0ないし約6.0センチポイズの粘度をもち、オルガノ基がC₁₋₁₅の一価炭化水素基であるポリジオルガノシロキサン重合体で*



(式中、R、R¹及びR³はさきに定義したとおりである)を有する。mは約1ないし約40、好ましくは約5ないし約30、もっとも好ましくは約10ないし約20の範囲の値である。

【0022】式(II)の重合体は25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズの範囲の粘度をもつシラノール末端ジオルガノポリシロキサン重合体と式：



(式中、R¹及びR³はさきに定義したとおりであり、sは2の整数である)のジアルコキシランとを末端カップリング触媒の存在下で反応させることによって製造される。

【0023】式(II)の重合体の製造に使用されるシラノール末端重合体は式(1)の重合体の製造に使用されるものと同一である。

*ある。

【0020】モノアルコキシ末端重合体は好みくは式：

【0021】

【化10】

※【0024】この末端カップリング反応は式(1)の重合体の製造について前述したと同じ方法で、すなわちアルコキシランとシラノール末端ジオルガノポリシロキサン重合体とを、ブレンステッド酸、ルイス酸、ステアリン酸で処理された炭酸カルシウム、及びアミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ末端カップリング触媒の存在下で、混合することによって行なわれる。

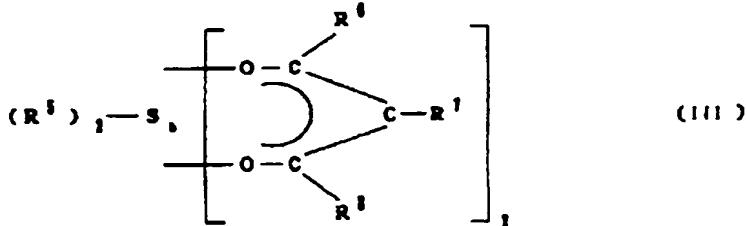
20 【0025】式(II)のモノアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサンは本発明のRTV組成物中に、ポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100部当たり約1ないし約40部、好みくは約10ないし約30部、より好みくは約15ないし約25部の範囲の量で存在させる。

【0026】成分(C)は一般式：

【0027】

【化11】

※30



(式中、R³はC₁₋₁₅の一価の炭化水素基及び置換された一価の炭化水素基から選んだ基であり、そしてR¹、R'及びR³は水素、R³、OR¹、-Si(R³)₂、-OSi(R³)₂、アリール、アシル及びニトリルからなる群から選んだ同一でも異なるてもよい一価の基である)のジオルガノ錫ビスジケトネット錫合触媒である。

【0028】式(III)のR³基の範囲内の基の例はC₁₋₁₅アリール基及びハロゲン化アリール基；たとえばフェニル、トリル、クロルフェニル、ナフチル基；C₁₋₁₅脂肪族、脂環族及びそれらのハロゲン化誘導体基；たとえばシクロヘキシル、シクロブチル基；メチル、エチル、プロピル、クロルプロピル、ブチル、ベンチル、ヘ

キシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル及びトリフルオルプロピルのようなアルキル及びアルケニル基である。

【0029】式(III)の範囲内に含まれる錫化合物の若干の例は下記の化合物を包含する。

【0030】ジ(n-ブチル)錫ビス(アセチルアセトネート)；ジ(n-ブチル)錫ビス(ベンゾイルアセトネート)；ジ(エチル)錫ビス(ラウロイルアセトネート)；ジ(メチル)錫ビス(ビバロイルアセトネート)；ジ(n-オクチル)錫ビス(アセチルアセトネート)；ジ(n-ブロピル)錫ビス(1,1,1-トリフルオルアルアセチルアセトネート)；ジ(n-ブチル)錫ビ

11

ス（エチルアセトアセテート）：及びジ（n-ブチル）
錫（アセチルアセトネート）（エチルアセトアセテート）。

【0031】本発明における使用に好ましい錫触媒はジ（n-ブチル）錫ビス（アセチルアセトネート）である。

【0032】この触媒の有効量は典型的にはポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン（A）100部当り約0.01ないし約2.0部、好ましくは約0.1ないし約1.0部、もっとも好ましくは約0.2ないし約0.4部の範囲内である。

【0033】成分（D）はヒドロキシ官能基用のシリコーンスカベンジャー化合物である。

【0034】スカベンジャーは当該技術において既知の任意のスカベンジャーであり得る。本明細書において、スカベンジャーはRTV組成物中の遊離ヒドロキシ基を拘束しつつそれと反応しそしてこれらのヒドロキシ基と結合してそれらが組成物中のアルコキシ基と反応するのを阻止するような官能基をもつ任意の化合物として定義される。この点で、スカベンジャーは、後に説明するご

*とく、アルコキシ基及びスカベンジャー作用を果す基を含む統合された（integrated）架橋剤・スカベンジャーであり得る。

【0035】本発明のRTV組成物中に使用される適当なスカベンジャー化合物はたとえばこゝに参考文献として引用する米国特許第4,895,918号（Lucas）、同第4,417,042号（Dziark）、同第4,467,063号（Lockhart）、同第4,477,625号（Lockhart）、同第4,499,229号（Lockhart）、同第4,499,230号（Lockhart）、同第4,395,526号（Whiteら）及び同第4,472,551号（Whiteら）明細書に記載されている。

【0036】本発明における使用に適当なスカベンジャーはたとえばさきに参考文献として引用した米国特許第4,895,918号明細書（Lucas）に記載されるごとき非環式シラノールスカベンジャー及び環式シリル窒素スカベンジャーを包含する。

【0037】本発明のRTV組成物にスカベンジャーとして使用し得るスカベンジャーとしての作用をもつ化合物の別の一群は式：

(R¹)_c

—Si—(X), (IV)

（式中、R¹及びR²はさきに定義したとおりであり、Xはシラジル、環式アミド、アミド、アミノ、カルバマト、エノキシ、イミダト、イソシアナト、オキシマト、チオイソシアナト及びウレトイド基からなる群から選んだ加水分解性の易脱離の基であり、cは0ないし3の整数であり、fは1ないし4の整数でありかつc+fは1ないし4に等しいものとする）をもつシランである。

【0038】式（IV）の範囲内のスカベンジャーはたとえばさきに引用した米国特許第4,895,918号（Lucas）及び同第4,395,526号（Whiteら）明細書に記載されている。

【0039】同様に、さきに引用した米国特許第4,467,063号明細書（Lockhart）に記載されるN-シリル置換イミダゾール、米国特許第4,499,230号明細書（Lockhart）に記載されるゼオライト、及び米国特許第4,472,551号明細書（Whiteら）に記載される有機スカベンジャーも本発明における使用に適当である。

※【0040】他の適当なスカベンジャーの例はさきに引用した米国特許第4,499,229号及び同第4,477,625号明細書（Lockhart）に記載される珪素含有スカベンジャーである。

【0041】これらの珪素含有スカベンジャーは一般式：

30 【0042】

【化12】

—Si—(X) _d

（式中、Xはさきに定義したとおりであり、dは0ないし4の整数であり、そしてXによって満たされ得る原子価以外のSiの残留原子価はSi, H, C, O, N, P, S、周期律表第IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA及びVIII族の遷移元素及びそれらの混合物から選んだ原子によって満たされ得る）を有する。

【0043】本発明のRTV組成物に使用するに好ましいスカベンジャーはつぎの群：

※ (a) 式：

R²

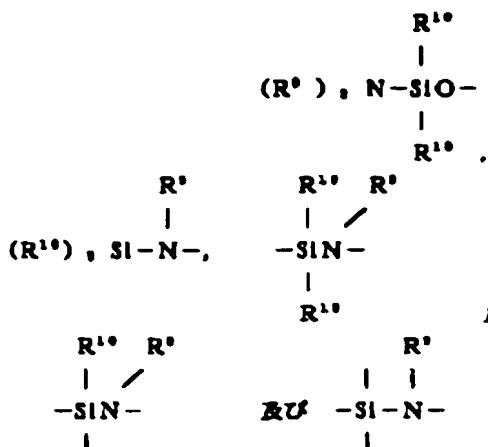
(Y) (R¹⁰), Si—N—Si (R¹⁰), Y

化水素基及びフルオルアルキル基からなる群から選んだ一員である）をもつ珪素-窒素化合物；及び

(b) (1) 式：

（式中、YはR¹⁰及び(R¹)_c：N-から選ばれ、R¹は水素、一価炭化水素基及びフルオルアルキル基からなる群から選んだ一員であり、そしてR¹⁰は水素、一価炭

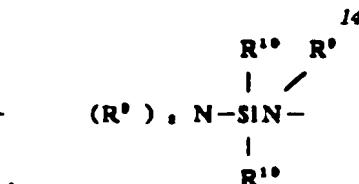
13



(式中、R^t及びR¹⁰は前記の意義を有する)をもつ單位からなる群から選んだ化学結合構造単位3-100モル%及び(2)式:



(式中、R¹⁰は前記の意義を有し、そしてtは0ないし3の整数である)によって表わされる化学結合構造単位0-97モル%:を含んでなる珪素-窒素重合体、たゞし該珪素-窒素重合体の珪素原子はSiOSi結合及びSiNR'基から選んだ一員によって相互に連結されており、酸素に連結されてシロキシ単位を形成している珪素原子の原子価及び空素に連結されてシラジル単位を形成している珪素原子の原子価以外の珪素原子の原子価はR¹⁰基及び(R^t)₂N基から選んだ一員によって相互に連結されており、かつ該珪素-窒素重合体のR¹⁰基及び(R^t)₂N基の合計対珪素原子の比は1.5ないし3の値をもつも*



*のとする);から選んだ珪素-窒素化合物である。

【0044】上記式の範囲内でありかつ本発明における使用に適する珪素-窒素化合物の例はさきに引用した米国特許第4,417,042号明細書(Dziark)に記載されている。これらの化合物はシラザン及び水素含有アミンを包含する。

【0045】本発明における使用に好ましい珪素-窒素化合物はジシラザン及びポリシラザンである。適当なシラザンの例はヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルテトラシラザン、トリメチルトリフェニルシクロトリシラザン及びトリビニルトリメチルシクロトリシラザン等を包含する。本発明における使用にもっとも好ましいポリシラザンはヘキサメチルシクロ-N-メチルトリシラザンであり、もっとも好ましいジシラザンはヘキサメチルジシラザンである。

【0046】スカベンジャーは本発明の組成物中にポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100部当り約0.1ないし約1.0部、好ましくは約0.2ないし約0.8部、もっとも好ましくは約0.5ないし約0.7部の範囲内の量で存在させる。

【0047】本発明のRTV組成物は隨意に(E)一般式:



(V)

(式中、R¹¹及びR¹²はそれぞれC₁₋₁₀一価炭化水素基であり、tは0ないし3でありそしてZはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナト、シアノ、イソシアヌレート、アクリルオキシ及びアシルオキシからなる群から選んだ官能基によって置換され得る飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である)をもつオルガノ官能性ポリアルコキシシランを接着促進剤として含有する。

【0048】本発明における使用に適する、上記式(V)の範囲内の接着促進剤化合物及びそれらの製造法

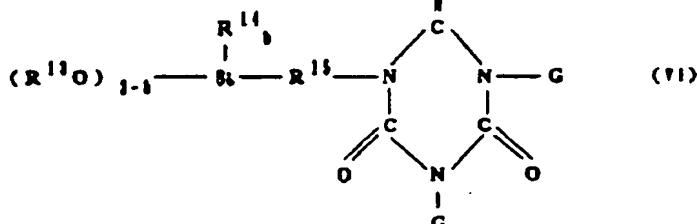
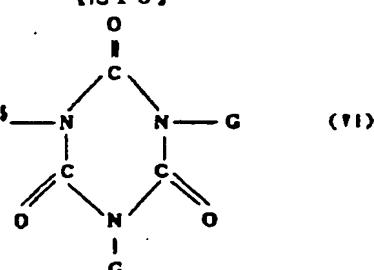
はたとえばこゝに参考文献として引用する米国特許第4,483,973号及び同第4,528,353号明細書(Lucasら)に記載されている。

【0049】好ましい接着促進剤はイソシアナト官能性ポリアルコキシシランである。

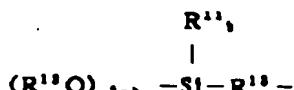
【0050】本発明における使用に適当なイソシアナト官能性ポリアルコキシシランは一般式:

40 【0051】

【化13】



(式中、GはR¹¹基、式：



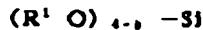
の基、スチリル基、ビニル基、アリル基、クロルアリル基及びシクロヘキセニル基から選んだ基であり、R¹⁰はC₁₋₁₁の一価の炭化水素基又はシアノアルキル基であり、R¹¹はC₁₋₁₁の一価の炭化水素基又はシアノアルキル基であり、R¹⁰はアルキレンアリーレン基、アルキレン基、及びシクロアルキレン基及びハロゲン化アルキレンアリーレン基、アルキレン基及びシクロアルキレン基から選んだC₁₋₁₁の二価の炭化水素基でありそしてnは0ないし3の範囲である)を有し得る。

【0052】かかる化合物についてのより詳細な情報はこゝに参考文献として引用する米国特許第4,100,129号(Beers)、同第3,821,218号(Bergner)及び同第4,483,973号及び同第4,528,353号(Lucasら)明細書に記載されている。

【0053】式(VI)の範囲内のもっとも好ましい接着促進剤は1,3,5-トリリストリメトキシシリルプロピルイソシアヌレートである。この化合物は対応するアルコキシ水素化シランを用い、これを白金触媒の存在下に不飽和イソシアヌレート又はシアヌレートと反応させて該水素化物をイソシアヌレート核のアリル基のような不*



|



(式中、R¹、R²及びnはさきに定義したとおりである)を有する。

【0057】式(VII)によって表わされる代表的な化合物はメチルトリメトキシシリラン、メチルトリエトキシリラン、エチルトリメトキシシリラン、テトラエトキシリラン、及びビニルトリメトキシシリランを包含する。メチルトリメトキシリランが好ましい。

【0058】架橋用ポリアルコキシシリランは本発明のRTV組成物中にポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100部当り約0ないし約10部、好ましくは約0.3ないし約2.0部、もっとも好ましくは約0.5ないし約1.0部の範囲内の量で存在し得る。

【0059】好ましくは、本発明のRTV組成物はさらに(G)充填剤を含有する。たとえば二酸化チタン、珪酸ジルコニアム、シリカエーロゾル、酸化鉄、珪藻土、ヒュームドシリカ、カーボンブラック、沈降シリカ、ガラス繊維、ポリ塩化ビニル、石英粉末、炭酸カルシウム等のような種々の充填剤を本発明の組成物中に配合し得る。本発明の組成物に使用するに好ましい充填剤は補強用充填剤、もっとも好ましくはヒュームドシリカ充填剤である。

【0060】充填剤の使用量は意図する用途に従って広い範囲内で変動し得る。たとえば、ある種のシーラント

*飽和基上に付加せしめることによって製造することができる。基R¹¹はそれが該化合物の接着促進剤としての活性を妨害しない限り、非置換でも又は置換されていてよい任意の二価炭化水素基から選択し得る。高度に複雑な化合物は製造がより困難であり、したがってより高価であるので望ましくない点に留意すべきである。式(VI)の範囲内の他の特定の化合物はつぎのものを包含する。

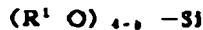
【0054】ピス-1,3-トリメトキシシリルプロピルイソシアヌレート；1,3,5-トリリストリメトキシリルエチルイソシアヌレート；1,3,5-トリスマチルジメトキシシリルプロピルイソシアヌレート；1,3,5-トリスマチルジエトキシリルプロピルイソシアヌレート。

【0055】イソシアナト官能性アルコキシリラン接着促進剤は本発明のRTV組成物中にポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100部当り約0ないし約2.0部、好ましくは約0.1ないし約1.0部、もっとも好ましくは約0.3ないし約0.7部の範囲内の量で存在し得る。

【0056】本発明のRTV組成物はまた隨意に(F)架橋用ポarialコキシリランを含有し、該ポarialコキシリランは好ましくは一般式：



|



としての用途においては、本発明のRTV組成物は充填剤を配合せずに使用し得る。結合剤の製造用に本発明のRTV組成物を使用する場合のような他の用途においては、ポarialコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100部当り700部又はそれ以上の多量の充填剤を使用することもできる。

【0061】本発明の組成物はまた建設用シーラント及びコーティングコンパウンドとしても使用し得る。したがって、充填剤の正確な量は組成物が向けられる用途及び使用される充填剤の種類のような因子によって決まるであろう。好ましくはポarialコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100部当り約5ないし約300部の充填剤が使用され、該充填剤は約40部まで、好ましくは約5ないし約20部の補強用充填剤、たとえばヒュームドシリカ充填剤を含み得る。

【0062】シリカ充填剤をオクタメチルシクロテトラシロキサンのような活性化剤で予備処理することがしばしば有利である。

【0063】好ましくは、本発明のRTV組成物はさらに(H)シアノ官能性ポarialコキシリランを加工助剤として含有し、それは充填剤の処理に使用され、それによって本発明のRTV組成物に改善された適用速度及び協変性を付与する。本発明に使用するに適するシアノ官

17

能性ポリアルコキシランは一般式 (VIII) :

【0064】

【化14】



(式中、各 R^3 及び R^1 は独立的に 1 ないし約 18 個の炭素原子をもつ一価炭化水素基又は置換された一価炭化水素基であり、 R^3 は C_{2-12} の二価の炭化水素基であり、そして n は約 0 ないし約 3 の範囲の数である) を有し得る。

【0065】式 (VIII) の化合物において、 R^3 及び R^1 はアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピル等；アルケニル基、たとえばビニル、アリル等；シクロアルキル基、たとえばシクロヘキシル、シクロヘプチル等、単環アリール基、たとえばメチルフェニル等；及びフルオルアルキル基、たとえば 3, 3, 3-トリフルオルプロピル基であり得る。好ましくは R^3 及び R^1 はメチル又はエチル基から選ばれ、もっとも好ましくはともにメチル基である。 R^3 は好ましくは 2-12 個の炭素原子をもつアルキレン又はアリーレン型の置換又は非置換の二価炭化水素基であり、より好ましくは 2-8 個の炭素原子をもつこれらの基である。

【0066】上記式 (VIII) の範囲内の好ましい特定の化合物は α -シアノプロピルトリメトキシランである。他の特定の化合物はつぎのものを包含する。

【0067】3-(シアノエトキシ)-3-メチルブテンルトリメトキシラン； β -シアノエチルメチルジメトキシラン； β -シアノエチルトリエトキシラン； β -シアノエチルトリメトキシラン；2-シアノエチルメチルジエトキシラン；3-シアノプロピルトリエトキシラン；シアノプロピルメチルジメトキシラン；1-シアノエチルトリス(メトキシエトキシ)シラン。

【0068】式 (VIII) の範囲内の化合物の製造法はたとえばこゝに参考文献として引用する米国特許第 4, 483, 973 号及び同第 4, 528, 353 号明細書 (Lucas ら) に記載されている。これらの化合物はオレフィンシアン化物とトリクロロ水素化シランとを白金触媒の存在下で反応させて所望の中間体を製造し、ついでこの中間体をアルコキシル化して好ましい α -シアノプロピルトリメトキシランを製造することによって製造し得る。したがって、特定の型の一反応はたとえばシアノ化アリルとトリクロロシランとの反応であり得る。この反応においては、クロロシランをアリルシランと反応させるが、これはメトキシ化された中間体を白金触媒を用いる付加反応に使用するとメトキシ基がシアナイト基と反応して所望の生成物の収率を低下してしまうからである。

18

【0069】本発明の組成物に使用される好ましいシアノ官能性ポリアルコキシランはシアノアルキルトリアルコキシランであり、もっとも好ましくはシアノエチルトリメトキシランである。

【0070】シアノ官能性ポリアルコキシランは本発明の組成物中に、ポリアルコキシ末端ポリジオルガノシリコサン (A) 100 部当り約 0 ないし約 5 部、好ましくは約 0.1 ないし約 1.0 部、もっとも好ましくは約 0.3 ないし約 0.7 部の範囲内の量で使用し得る。

【0071】本発明の組成物はさらに (I) 25°C で 10 ないし 5000 センチボイズの粘度をもち、オルガノ基が好ましくは 1 ないし 8 個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシリコサン重合体は可塑剤として有用である。好ましくは、かゝる可塑剤はシラノール基を含有しないが、通常は約 500 ppm までのシラノール基が存在する。また、オルガノ置換基がメチル基でありかつ粘度が 25°C で 1.0 ないし 1000 センチボイズの範囲であることが好ましい。

【0072】前記した可塑剤の代りに又はそれに加えて、本発明の RTV 組成物中に高度の官能性をもつ単位、すなわち三官能性単位、四官能性単位又は三官能性及び四官能性単位の混合物、を含む液状シリコサン ("MDT" シリコン油) 1 ないし 20 部を含有することが望ましい。一般に、かゝる可塑剤は (i) モノアルキルシリキシ単位、シリキシ単位又はそれらの混合物 2.5 ないし 6.0 モル%、(ii) トリアルキルシリキシ単位 1 ないし 6 モル% 及び (iii) ジアルキルシリキシ単位 3.4 ないし 7.4 モル% を含有してなりかつ該可塑剤液体は珪素に結合されたヒドロキシル単位約 0.1 ないし約 2 重量% を含有する。

【0073】その他の化合物、たとえば白金のような離燃化剤も本発明の組成物中に含有せしめ得る。

【0074】本発明の RTV 組成物は当該技術において既知の方法によって製造し得る。たとえば、該組成物はすべての所要成分を同時に混和することによって製造し得る。好ましくは、本発明の組成物はポリアルコキシ末端重合体、シアノ官能性ポリアルコキシラン及び充填剤の混合物を精確に配合し、その後に架橋剤、錫触媒、安定化剤／スカベンジャー、接着促進剤及びその他の成分、たとえば可塑剤を別々に又は一緒に添加し、ついで混合物を無水の条件下で十分に混和することによって製造される。

【0075】本発明の RTV 組成物は種々の支持体、特に組積造支持体 (masonry substrates) 上に被覆され得る。適当な支持体の例はアルミニウム、ガラス、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル及びコンクリートを包含する。

50 【0076】

【実施例の記載】つぎに本発明を実施例によってさらに説明するが、これらの実施例は単に例証のためのもので、何等本発明を限定するためのものではない。実施例中、すべての部は重量による。

実施例1

25℃で110,000センチボイズの粘度をもつ
ヒドロキシメチルシリコーン重合体

メチルトリメトキシシラン
ジブチルアミン
酢酸

この混合物を80℃まで加熱しそして30分間混合した。ついでヘキサメチルジシラザン(0.5重量部)を添加した。ついで得られる混合物を80℃で30分間混合した。攪拌機を停止しそして反応混合物を室温まで放冷した。得られるシリコーン重合体はSi²⁺FTNMR分析によりCH₃(CH₂O)Si基で末端置換されていることが認められた。この末端置換重合体は25℃で130,000センチボイズの最終室温粘度を有していた。

実施例2

低モジュラス添加剤としてのジメチルメトキシ末端ジメチルシリコサンをつぎのごとく製造した。まず攪拌機及びHCl放出用出口を備えた容量5lの樹脂製反応器中でジメチルジクロルシラン100重量部をアセトン26重量部及び水10重量部からなる混合物と反応させた。

【0078】すなわち、ジメチルジクロルシランを激しく攪拌しつつ、アセトン/水混合物をゆっくり添加した。この添加の間に反応温度は低下するが、5℃以下に低下しないように制御した。HClが連続的に放出された。アセトン/水混合物の添加完了後、反応混合物を40-50℃の温度で30分間攪拌した。この反応混合物を100-125℃で、20-30mmHgで真空ストリッピングして低分子量ジメチルクロル末端ジメチルシリコーン油を得た。

【0079】上記ジメチルクロル末端ジメチルシリコーン油100重量部に、絶えず攪拌しつかつつバッチ温度を40℃以下に保持しつつ、メタノール47重量部をゆっくり添加した。40℃又はそれ以下で1時間攪拌した後、液相を分離した、下相はシリコーン油であった。このバッチをついで30-40mmHgで80℃まで真空ストリッピングした。NaHCO₃1重量部及びノライト(Norite) FQAを添加してこのバッチを中和しかつ脱色した。ついでバッチを50℃以下に冷却しそして漏過して低分子量ジメチルメトキシ末端ジメチルシリコーン油を得た。このシリコーン油はつぎの性質を有していた。

【0080】性質

透明性

無色透明

20
* 末端置換ポリジメチルシリコーン重合体を、加熱マントル、機械的攪拌機及び空素バージを備えた容量5lの樹脂製反応器中でつぎの成分を混合することによって製造した。

* 【0077】

100重量部

メチルトリメトキシシラン	2.0	〃
ジブチルアミン	0.10	〃
酢酸	0.05	〃
ガードナー色相	最大	1
シラノール含量	最大	0.4%
塩素含量	最大	0.008%
メトキシ含量	5.5-8.0%	
粘度(25℃)	5-11	センチストークス
屈折率、20℃	1.3990-1.402	

下記の実施例では、そこで製造された組成物を硬化時及び未硬化時のASTM物理的性質、促進貯蔵安定性及び低モジュラス性(ISO 8339-1984E及び8

20 340-1984Eによって)について試験した。ASTM物理的性質は72℃及び50%相対湿度の条件で7日間硬化後に測定した。促進貯蔵老化試験後のASTM物理性は未硬化シーラントを100℃で24時間加熱し、ついで標準条件下で7日間硬化した後に測定した。ISO低モジュラス性は標準条件下で28日間硬化し、ついで標準条件下で4日間水浸漬し、続いて24時間乾燥した後に測定した。

実施例3

実施例3は容量1ガロンのベーカー・バーキンス型チ30エンジカンミキサーを用いる本発明の組成物の回分式製造を説明するものである。

【0081】実施例1で製造された重合体1000gを上記ミキサーに装入し、ついでシアノエチルトリメトキシシラン10gを装入した。このバッチをゆっくりした速度で10分間混合した。このバッチにD₄で処理したヒュームドシリカ330gを3等分して添加した。このバッチをヒュームドシリカの各添加の間に1.5分間ずつ混合した。ヒュームドシリカの最後の部分を添加した後にこのバッチを30分間混合した。実施例1で製造された重合体1000gをこのミキサーに装入しそして得られる混合物を1.5分間混合した。これに実施例2で製造された低モジュラス添加剤400g及び"MDT"シリコーン油200gを添加しそして得られる混合物を30分間攪拌した。ついでこのバッチを60mmHgで10分間脱気してRTV組成物基剤を得た。

【0082】ついで、つぎの成分をこのRTV基剤2400gと配合するためにセムコ・キャタライザ(Semco Catalyst)を使用した。

【0083】

21	22
メチルトリメトキシシラン	24g
グリシドキシプロビルトリメトキシシラン	7.2g
ヘキサメチルジシラザン	12g
トリス-トリメトキシシリルプロピル-イソシアヌレート	12g
Bu: Sn (AcAc) :	7.2g

試験結果を表1に示す。

実施例4

実施例2で製造された低モジュラス添加剤を使用せず
に実施例3の方法を反復した。実施例4においては、2
5℃で100センチポイズの粘度をもつトリメチル末端 10
ジメチルシリコーン油400gを使用した。試験結果を
表1に示す。

実施例5

ヒュームドシリカの代りにステアリン酸で処理された
炭酸カルシウム充填剤1200gを使用したことについて
実施例3の方法を反復した。試験結果を表1に示す。

実施例6

低モジュラス添加剤を使用せずに実施例5の方法を反
復した。試験結果を表1に示す。

【表1】

表 1

物理的性質：実施例3-6

性 質	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
比 重	1.030	1.030	1.40	1.40
適用速度、g／分	110	120	165	175
ポーリングフロー値、インチ	0.05	0.05	0.10	0.10
不沾着時間、分	20	20	20	20
<u>A S T M シートの物理性</u>				
(7日間硬化後)				
ショアA	15	17	21	22
引張強さ、psi	180	210	185	195
伸び、%	635	405	805	510
伸び率150%における 引張強さ(TS)、psi	31	61	35	59
<u>促進老化後の物理性</u>				
(7日間硬化後)				
ショアA	15	17	20	22
引張強さ、psi	175	215	190	180
伸び、%	690	480	795	500
<u>I S O ガラス試験</u>				
伸び率100%における TS、psi	21	41	20	51
伸び、%	410	145	190	285
<u>I S O アルミニウム試験</u>				
伸び率100%における TS、psi	21	45	24	41
伸び、%	400	150	510	275
<u>I S O コンクリート試験</u>				
伸び率100%における TS、psi	18	41	23	44
伸び、%	475	185	535	200

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.